

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
る事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 2月10日

願番号
Application Number: 特願 2003-031862

[T. 10/C]: [JP 2003-031862]

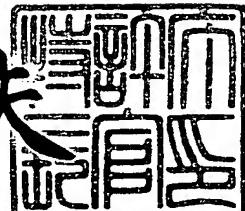
願人
Applicant(s): 大日本印刷株式会社

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

2004年 3月24日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 D1-2002-37

【提出日】 平成15年 2月10日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B32B 9/00

【発明者】

【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内

【氏名】 駒田 実

【特許出願人】

【識別番号】 000002897

【氏名又は名称】 大日本印刷株式会社

【代表者】 北島 義俊

【代理人】

【識別番号】 100095463

【弁理士】

【氏名又は名称】 米田 潤三

【電話番号】 03-3255-7888

【選任した代理人】

【識別番号】 100098006

【弁理士】

【氏名又は名称】 皿田 秀夫

【電話番号】 03-3255-7888

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 066213

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9717238

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 バリアフィルム

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基材フィルムと、該基材フィルム上に設けられたバリア層とを少なくとも有し、該バリア層は最表面層と緻密層とを備えた積層構造であり、前記最表面層は、原子数比 Si : O : C が 100 : 40 ~ 120 : 80 ~ 160 の範囲内、厚みが 2 ~ 300 nm の範囲内、撥水性が 60 ~ 140 度の範囲内である酸化炭化ケイ素膜からなり、前記緻密層は、原子数比 Si : O : C が 100 : 140 ~ 200 : 5 ~ 60 の範囲内、厚みが 5 ~ 300 nm の範囲内、密度が 2.0 ~ 3.0 g/cm³ の範囲内である酸化炭化ケイ素膜からなることを特徴とするバリアフィルム。

【請求項 2】 前記最表面層は分子内に炭素-珪素結合をもつ有機珪素化合物とを主原料とし、前記緻密層は分子内にアルコキシ基の酸素と珪素との結合をもつ有機珪素化合物を主原料として、プラズマ CVD 法により形成した薄膜であることを特徴とする請求項 1 に記載のバリアフィルム。

【請求項 3】 前記バリア層は前記緻密層の基材フィルム側に撥水層を備えた積層構造であり、該撥水層は原子数比 Si : O : C が 100 : 40 ~ 120 : 80 ~ 160 の範囲内、厚みが 2 ~ 300 nm の範囲内、撥水性が 60 ~ 140 度の範囲内である酸化炭化ケイ素膜からなることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載のバリアフィルム。

【請求項 4】 前記撥水層は分子内に炭素-珪素結合をもつ有機珪素化合物とを主原料として、プラズマ CVD 法により形成した薄膜であることを特徴とする請求項 3 に記載のバリアフィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はバリアフィルムに係り、例えば、食品や医療品等の包装材料や電子デバイス等のパッケージ材料、基板材料として用いられるバリア性の極めて高いバリアフィルムに関する。

【0002】**【従来の技術】****【特許文献1】 特開平8-164595号公報**

従来より、酸素ガスおよび水蒸気等に対するバリア性を備え、食品や医薬品等の良好な保存適性を有する包装用材料として、種々のものが開発され提案されており、例えば、可撓性プラスチック基材の上にポリ塩化ビニリデンやエチレンビニルアルコール共重合体のコーティング層を設けた構成からなるバリアフィルムが提案されている。

【0003】

しかし、これらのバリアフィルムにおいては、酸素、水蒸気に対するバリア性が十分でなく、特に高温での殺菌処理においてバリア性の著しい低下が生じるという問題があった。さらに、ポリ塩化ビニリデンのコーティング層を設けたバリアフィルムは、焼却時に有毒なダイオキシンを発生し、環境への悪影響が懸念されている。

そこで、近年、基材フィルムの上に酸化珪素、酸化アルミニウム等の無機酸化物の蒸着膜を設けた構成からなるバリアフィルムが提案されている。また、エポキシ樹脂やその混合物からなる樹脂層と上記の蒸着膜との積層化（特許文献1）が提案されている。

【0004】**【発明が解決しようとする課題】**

これらのバリアフィルムは、従来のアルミニウム箔等を使用した包装用積層材等と比較して透明性に優れ、環境への影響もほとんどなく、包装用材料等にその需要が大きく期待されているものである。しかし、これらのバリアフィルムのバリア性は、アルミニウム箔等を使用した包装用積層材等に比べて未だ低いものである。

本発明は、このような実情に鑑みてなされたものであり、高いバリア性を有し、透明性、柔軟性、耐候性にも優れたバリアフィルムを提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】

このような目的を達成するために、本発明のバリアフィルムは、基材フィルムと、該基材フィルム上に設けられたバリア層とを少なくとも有し、該バリア層は最表面層と緻密層とを備えた積層構造であり、前記最表面層は、原子数比 S i : O : C が 100 : 40 ~ 120 : 80 ~ 160 の範囲内、厚みが 2 ~ 300 nm の範囲内、撥水性が 60 ~ 140 度の範囲内である酸化炭化ケイ素膜からなり、前記緻密層は、原子数比 S i : O : C が 100 : 140 ~ 200 : 5 ~ 60 の範囲内、厚みが 5 ~ 300 nm の範囲内、密度が 2.0 ~ 3.0 g/cm³ の範囲内である酸化炭化ケイ素膜からなるような構成とした。

本発明のバリアフィルムの他の態様として、前記最表面層は分子内に炭素-珪素結合をもつ有機珪素化合物とを主原料とし、前記緻密層は分子内にアルコキシ基の酸素と珪素との結合をもつ有機珪素化合物を主原料として、プラズマ CVD 法により形成した薄膜であるような構成とした。

【0006】

本発明のバリアフィルムの他の態様として、前記バリア層は前記緻密層の基材フィルム側に撥水層を備えた積層構造であり、該撥水層は原子数比 S i : O : C が 100 : 40 ~ 120 : 80 ~ 160 の範囲内、厚みが 2 ~ 300 nm の範囲内、撥水性が 60 ~ 140 度の範囲内である酸化炭化ケイ素膜からなるような構成とした。

本発明のバリアフィルムの他の態様として、前記撥水層は分子内に炭素-珪素結合をもつ有機珪素化合物とを主原料として、プラズマ CVD 法により形成した薄膜であるような構成とした。

このような本発明では、バリア層を構成する最表面層が高い水蒸気バリア性を発現し、緻密層が高いガスバリア性を発現するので、バリア層全体として極めて高いバリア性が得られる。

【0007】

【発明の実施の形態】

次に、本発明の実施形態について図面を参照しながら説明する。

図 1 は本発明のバリアフィルムの一実施形態を示す概略断面図である。図 1 に

において、バリアフィルム1は基材フィルム2と、この基材フィルム2の一方の面に形成されたバリア層3とを備えている。バリア層3は基材フィルム2側から順に撥水層3a、緻密層3b、最表面層3cからなる積層構造を有している。

本発明のバリアフィルム1を構成する基材フィルム2は、バリア層3を保持し得るフィルムであれば特に制限はなく、バリアフィルムの使用目的等から適宜選択することができる。具体的には、基材フィルム2としてポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン等のポリオレフィン系樹脂、(メタ)アクリル系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物、ポリビニルアルコール、ポリカーボネート系樹脂、フッ素系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、アセタール系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂等の延伸(一軸ないし二軸)または未延伸の可撓性透明樹脂フィルムを用いることができる。基材フィルム2の厚さとしては、5～500μm、好ましくは10～100μmの範囲内で適宜設定することができる。

【0008】

本発明のバリアフィルム1を構成するバリア層3は、上述のように撥水層3a、緻密層3b、最表面層3cからなる積層構造を有している。

バリア層3を構成する撥水層3aは、原子数比Si:O:Cが100:40～120:80～160の範囲内、厚みが2～300nmの範囲内、撥水性が60～140度の範囲内である酸化炭化ケイ素膜からなる。この撥水層3aは高い撥水性を備えており、水蒸気の吸着ポイントが極めて少ないため、高い水蒸気バリア性を発現する。撥水層3aの原子数比が上記の範囲から外れると撥水性が不十分となり、また、撥水層3aの厚みが2nm未満であると水蒸気バリア性が低くなり、撥水層3aを設けることによるバリア性の更なる向上の効果が得られない。また、撥水層3aの厚みが300nmを超えると、逆にバリア性が低下し、透明性も低下するとともに、成膜に要する時間が長くなり好ましくない。

【0009】

また、バリア層3を構成する緻密層3bは、原子数比Si:O:Cが100:140～200:5～60の範囲内、厚みが5～300nmの範囲内、密度が2.0～3.0g/cm³の範囲内である酸化炭化ケイ素膜からなる。この緻密層

3 b は密度が高く硬く緻密であり、高いガスバリア性を発現する。緻密層 3 b の原子数比が上記の範囲から外れると密度が不十分となり好ましくない。また、緻密層 3 b の厚みが 5 nm 未満であるとガスバリア性が低くなり、300 nm を超えると、逆にバリア性が低下するとともに、成膜に要する時間が長くなり好ましくない。

【0010】

さらに、バリア層 3 を構成する最表面層 3 c は、原子数比 Si : O : C が 100 : 40 ~ 120 : 80 ~ 160 の範囲内、厚みが 2 ~ 300 nm の範囲内、撥水性が 60 ~ 140 度の範囲内である酸化炭化ケイ素膜からなる。この最表面層 3 c は高い撥水性を備えており、水蒸気の吸着ポイントが極めて少ないため、高い水蒸気バリア性を発現する。最表面層 3 c の原子数比が上記の範囲から外れると撥水性が不十分となり、また、最表面層 3 c の厚みが 2 nm 未満であると水蒸気バリア性が低くなり、最表面層 3 c を設けることによるバリア性向上の効果が得られない。また、最表面層 3 c の厚みが 300 nm を超えると、逆にバリア性が低下し、透明性も低下するとともに、成膜に要する時間が長くなり好ましくない。

尚、上記の原子数比は光電子分光法 (ESCA) により測定する。また、密度は X 線反射率測定装置により測定する。さらに、撥水性は接触角測定装置により測定する。

【0011】

上記のような本発明のバリアフィルム 1 では、バリア層 3 を構成する最表面層 3 c が高い水蒸気バリア性を発現し、緻密層 3 b が高いガスバリア性を発現し、さらに、撥水層 3 a が高い水蒸気バリア性を発現するので、バリア層 3 全体が極めて高いバリア性（例えば、酸素透過率が 0.5 cc/m²/day · atm 以下、水蒸気透過率が 0.5 g/m²/day 以下程度を指す）を備え、同時に透明性が高く、柔軟性、耐候性にも優れ、かつ、種々の後加工適性に必要な耐熱性、耐薬品性を有するものである。

本発明のバリアフィルムは、積層構造を有するバリア層が最表面層と緻密層を必須とするものであり、上述の実施形態で示した撥水層を備えないものであって

もよい。また、最表面層上に更に緻密層と最表面層からなる組み合わせを一組以上備えるものであってもよい。

【0012】

次に、本発明のバリアフィルムの製造方法について説明する。

本発明のバリアフィルムは、積層構造のバリア層をプラズマCVD法により成膜して製造することができる。

図2は、バリア層の成膜に使用できるプラズマCVD装置の一例を示す構成図である。図2において、プラズマCVD装置11はチャンバー12と、このチャンバー12内に配設された下部電極13、上部電極14と、下部電極13に接続されたプラズマ発生装置15と、チャンバー12に排気弁16を介して接続された油回転ポンプ、ターボ分子ポンプ等の排気装置17と、原料ガスをチャンバー12に導入するためのガス導入口18とを備えている。上記のガス導入口18は、原料ガス供給源19a、19b、19cに接続されているとともに、モノマー流量計20A、気化器20Bを介して有機珪素化合物供給源19d、19eに接続されている。

【0013】

このようなプラズマCVD装置11を使用した上記のバリア層3の形成方法について説明する。

まず、下部電極13上に基材フィルム2を被成膜面を上側として装着した後、チャンバー12内を排気装置17により所定の真空中まで減圧し、下部電極13に所定の周波数を有する電力を投入する。そして、原料ガス供給源19a、19b、19cから供給される原料ガス、および、有機珪素化合物供給源19d、19eからモノマー流量計20A、気化器20Bを介して供給される原料ガスをガス導入口18からチャンバー12内に導入し、排気装置17とチャンバー12との間にある排気弁16の開閉度を制御することにより、チャンバー12内を所定の圧力に維持する。これにより、導入された原料ガスが下部電極13と上部電極14との間でプラズマ化され、基材フィルム2に付着してバリア層3が形成される。

【0014】

このようなバリア層 3 の形成では、まず、有機珪素化合物供給源 19 d、19 e から供給される原料ガスとして、分子内に炭素-珪素結合をもつ有機珪素化合物を主原料（主原料とは含有率が 50 体積%以上であることを意味する。以下の説明でも同様）とするガスを使用して、基材フィルム 2 上に撥水層 3 a を成膜する。

次に、分子内にアルコキシ基の酸素と珪素との結合をもつ有機珪素化合物を主原料とするガスを使用して、撥水層 3 a 上に緻密層 3 b を成膜する。

【0015】

その後、分子内に炭素-珪素結合をもつ有機珪素化合物を主原料とするガスを使用し、かつ、撥水層 3 a と緻密層 3 b の成膜時の電極投入許容電力よりも高い電力を下部電極 13 に投入して、緻密層 3 b 上に最表面層 3 c を成膜する。分子内にアルコキシ基の酸素と珪素との結合をもつ有機珪素化合物は、酸素-珪素結合において分解され易いが、分子内に炭素-珪素結合をもつ有機珪素化合物に比べて成膜性が悪いものであり、この酸素と珪素との結合をもつ有機珪素化合物の分解物がプラズマ雰囲気中に存在することによりプラズマ放電圧が低下する。したがって、最表面層 3 c の成膜時には、下部電極 13 に投入できる電力を高くすることができる。一方、分子内に炭素-珪素結合をもつ有機珪素化合物は、分子内にアルコキシ基の酸素と珪素との結合をもつ有機珪素化合物に比べて分解性が悪いものであるが、上記のような高い投入電力によりプラズマ化が促進され、緻密で撥水性の高い最表面層 3 c の形成が可能となる。

尚、図 2 に示されるプラズマ CVD 装置 11 は、シート形状の基材フィルム 2 に成膜する方式であるが、巻取り式のプラズマ CVD 装置を使用してもよい。

【0016】

図 3 は、バリア層の成膜に使用できるプラズマ CVD 装置の他の例を示す構成図である。図 3 において、プラズマ CVD 装置 21 は第 1 成膜ゾーン 22 A、第 2 成膜ゾーン 22 B、第 3 成膜ゾーン 22 C の連続した 3 個の成膜ゾーンをもつチャンバー 22 と、このチャンバー 22 内を第 1 成膜ゾーン 22 A から第 3 成膜ゾーン 22 C に向けて基材フィルム 2 を搬送するための送出しローラー 23 a、巻取りローラー 23 b、ガイドローラー 23 c からなる搬送系 23 とを備えてい

る。各成膜ゾーン22A, 22B, 22Cには、下部電極24A, 24B, 24Cと、上部電極を兼ねたコーティングドラム25A, 25B, 25Cが配設され、各下部電極とコーティングドラム（上部電極）は電源26A, 26B, 26Cに接続されている。また、チャンバー22には排気弁27を介して接続された油回転ポンプ、ターボ分子ポンプ等の排気装置28が配設され、さらに各成膜ゾーン22A, 22B, 22Cには、排気弁27を介して接続された排気装置28と、原料ガスを各成膜ゾーン内に導入するためのガス導入口29がそれぞれ配設されている。上記の各ガス導入口29は、原料ガス供給源30a, 30b, 30cに接続されているとともに、モノマー流量計32、気化器33を介して有機珪素化合物供給源31a, 31bに接続されている。

【0017】

このようなプラズマCVD装置21を使用した上述のバリア層3の形成方法について説明する。

まず、被成膜面がコーティングドラム25A, 25B, 25Cの外側となるように基材フィルム2をプラズマCVD装置21内の搬送系23に装着する。次いで、チャンバー22内を各排気装置28により所定の真空度まで減圧し、3個の成膜ゾーン22A, 22B, 22Cの各下部電極24A, 24B, 24Cとコーティングドラム（上部電極）25A, 25B, 25Cに所定の周波数を有する電力を電源26A, 26B, 26Cにより投入する。そして、原料ガス供給源30a, 30b, 30cから供給される原料ガス（例えば、アルゴンガス、ヘリウムガス、酸素ガス）および、有機珪素化合物供給源31a, 31bからモノマー流量計32、気化器33を介して供給される原料ガス（有機珪素化合物ガス）を、各成膜ゾーン毎にガス導入口29から導入し、排気装置28と各成膜ゾーン22A, 22B, 22Cとの間にある排気弁27の開閉度を制御することにより、各成膜ゾーン22A, 22B, 22Cにおいて、導入された原料ガスが下部電極24A, 24B, 24Cとコーティングドラム（上部電極）25A, 25B, 25Cとの間でプラズマ化される。そして、搬送されている基材フィルム2に第1成膜ゾーン22Aにて撥水層3aが形成され、第2成膜ゾーン22Bにて緻密

層 3 b が形成され、第 3 成膜ゾーン 22C にて最表面層 3c が形成される。

【0018】

このようなバリア層 3 の形成では、第 2 成膜ゾーン 22B において、分子内にアルコキシ基の酸素と珪素との結合をもつ有機珪素化合物を主原料としたガスを使用し、第 1 成膜ゾーン 22A と第 3 成膜ゾーン 22C において、分子内に炭素-珪素結合をもつ有機珪素化合物を主原料としたガスを使用する。そして、第 3 成膜ゾーン 22C では、第 1 成膜ゾーン 22A～第 3 成膜ゾーン 22C の全ての成膜ゾーンにて分子内に炭素-珪素結合をもつ有機珪素化合物のみを主原料としたガスのみを使用して同一の被成膜体（基材フィルム 2）に対して成膜するときの第 3 成膜ゾーン 22C における電極投入許容電力よりも高い電力を、電源 26C により下部電極 24C とコーティングドラム（上部電極）25C 間に投入する。この第 3 成膜ゾーン 22C における高い投入電力により、第 3 成膜ゾーン 22C における分子内に炭素-珪素結合をもつ有機珪素化合物のプラズマ化が促進され、緻密で撥水性の高い最表面層 3c の成膜が可能となる。

【0019】

上記の分子内にアルコキシ基の酸素と珪素との結合をもつ有機珪素化合物としては、トリメトキシシラン、テトラメトキシシラン（TMOS）、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、テトラエトキシシラン（TEOS）、エチルトリエトキシシラン、メチリトリエトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、メチルエチルジエトキシシラン等を挙げることができる。また、分子内に炭素-珪素結合をもつ有機珪素化合物としては、ヘキサメチルジシロキサン（HMDSO）、テトラメチルジシロキサン（TMDSO）、テトラメチルシラン（TMS）等を挙げることができる。また、本発明では、原料ガスとして酸素ガス、ヘリウムガス、二酸化炭素ガス、アルゴンガス、窒素ガス等を適宜使用することができる。

【0020】

【実施例】

次に、実施例を示して本発明を更に詳細に説明する。

【実施例 1】

基材フィルムとしてシート状の2軸延伸ポリエチルフィルム（東洋紡（株）製 A4100、厚み100μm、大きさ21cm×30cm）を準備し、図2に示すような構成のプラズマCVD装置のチャンバー内の下部電極に、非易接着面を上側（成膜面側）として装着した。次いで、チャンバー内を油回転ポンプおよびターボ分子ポンプからなる排気装置により、到達真空度 2.5×10^{-4} Paまで減圧した。

【0021】

また、原料ガスとして、酸素ガス（大陽東洋酸素（株）製（純度99.9999%以上））、ヘリウムガス（大陽東洋酸素（株）製（純度99.999%以上））、アルゴンガス（大陽東洋酸素（株）製（純度99.999%以上））を準備した。さらに、有機珪素化合物原料として、テトラメトキシシラン（TMOS）（信越化学工業（株）製 KBM-04）と、ヘキサメチルジシロキサン（HMDSO）（東レダウコーニングシリコーン（株）製 SH2000.65cSt）を準備した。

次に、下部電極に90kHzの周波数を有する電力（投入電力150W）を印加した。そして、電極近傍に設けられたガス導入口からチャンバー内に、酸素ガスを12sccm、ヘリウムガスを30sccmで導入し、同時に、TMOSガスを4sccmで導入し、排気装置とチャンバーとの間にある排気弁の開閉度を制御することにより、チャンバー内圧力を0.25Paに保ち、基材フィルム上に緻密層を成膜（成膜速度25nm/分）した。

【0022】

上記のように形成した緻密層の成分、厚み、密度を下記の条件で測定し、結果を下記の表1に示した。

成分測定条件

ESCA（英國 VG Scientific社製ESCA LAB 220i-XL）により測定した。X線源としては、Ag-3d-5/2ピーク強度が300Kcps～1McpsとなるモノクロAl X線源、および、直径約1mmのスリットを使用した。測定は、測定に供した試料面の法線上に検出器をセットした状態で行い、適正な帯電補正を行った。測定後

の解析は、上述のE S C A装置に付属されたソフトウェアE c l i p s eバージョン2. 1を使用し、S i : 2 p、C : 1 s、O : 1 sのバインディングエネルギーに相当するピークを用いて行った。このとき、各ピークに対して、シャーリーのバックグラウンド除去を行い、ピーク面積に各元素の感度係数補正（C = 1に対して、S i = 0. 817、O = 2. 930）を行い、原子数比を求めた。得られた原子数比について、S i原子を100とし、他の成分であるOとCの原子数を算出して成分割合として評価した。

【0023】

厚み測定条件

走査型電子顕微鏡（S E M；日立製作所（株）製 S-5000 H）を用い、基材断面の厚み測定を行うことにより膜厚を求めた。すなわち、まず、サンプル作製として、ウルトラミクロトーム（ダイヤモンドナイフ）を用い、基材の断面作製を行った。さらに、この断面に対して、スパッタ装置（日立製作所（株）製 E-1030型 日立イオンスパッタ装置）を用いて、白金パラジウム合金（P t - P d）成膜による導通処理を施した。この際、成膜ターゲットと試料間の距離は30 mm、放電電流15 mA、成膜真空度10 Pa、スパッタ成膜時間10秒間の条件で成膜を行った。

このように作製されたサンプルを走査型電子顕微鏡にセットし、加速電圧1. 2 k V、エミッション電流20 μ A、ビームモニタ絞り3、対物レンズ絞り3に設定し、モニター画面上でドリフトがないこと（90秒間で1 mm以下のドリフト量であること）を確認し、10万倍の倍率で基材断面撮影を行った。

撮影された画像に対して、さらに走査型電子顕微鏡に付属の測長機能を用い、画面中央部の画像の測長を行うことで膜厚を求めた。この際、画像の走査方向に対して被測定体の膜厚方向が90度となる方向で測長を行った。測定は各サンプル5点ずつを行い、その平均値を膜厚とした。

【0024】

密度測定条件

X線反射率測定装置（理学電気（株）製 ATX-E）を用いて以下のようにして測定した。すなわち、X線源として、18 kWのX線発生装置、CuターゲットによるCu K α の波長 $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ を使用し、モノクロメーターには放物面人工多層膜ミラーとGe(220)モノクロ結晶を使用した。また、設定条件として、スキャン速度：0.1000°/分、サンプリング幅：0.002°、走査範囲：0～4.0000°に設定した。そして、基板ホルダーにサンプルをマグネットにより装着し、装置の自動アライメント機能により0°位置調整を行った。その後、上記測定条件により反射率を測定した。得られた反射率測定値について、上述のX線反射率測定装置に付属の解析ソフト（RGXR）を使用して、フィッティングエリア：0.4～4.0°の条件で解析を行った。その際、フィッティング初期値として、薄膜の元素比（Si:O:C = 10:8:12）を入力した。反射率を非線形最小二乗法によりフィッティングし、膜密度を算出した。

【0025】

次に、下部電極に印加する電力を250Wにまで増大させるとともに、TMO₂ガスの導入を中止し、代わりにHMDSOガスを24sccmで導入し、緻密層上に最表面層を成膜してバリアフィルム（実施例1）を得た。この最表面層の成膜速度は50nm/分であった。尚、使用したプラズマCVD装置では、HMDSOを主原料とした成膜時の電極投入許容電力は200Wであった。

このように形成した最表面層の成分、厚みを上記と同様の条件で測定し、また、撥水性を下記の条件で測定し、結果を下記の表1に示した。

撥水性測定条件

協和界面科学（株）製 CA-Zを用いて測定した。すなわち、測定温度23°Cで、被測定対象物の表面上に純水を一滴（一定量）滴下させ、一定時間（10秒）経過後、顕微鏡やCCDカメラを用い、水滴形状を観察し、物理的に接触角を求めた。

【0026】

また、上記のように作製したバリアフィルム（実施例1）について、下記の条件で全光線透過率、酸素透過率および水蒸気透過率を測定し、その結果を下記の

表1に示した。さらに、バリアフィルムを65℃、相対湿度90%RHの環境試験機（湿熱オーブン）に500時間保管した後に、同様の条件で酸素透過率および水蒸気透過率を測定し、結果を下記の表1に示した。

全光線透過率の測定

スガ試験機（株）製 全光線透過率測定装置（COLOUR S&M COMPUTER MODEL SM-C）を用い、全光線透過率を測定した。

【0027】

酸素透過率の測定

酸素ガス透過率測定装置（MOCON社製 OX-TRAN 2/20）を用いて、温度23℃、湿度90%RH、バックグラウンド除去測定を行うインディビジュアルゼロ（Individual Zero）測定ありの条件で測定した。

水蒸気透過率の測定

水蒸気透過率測定装置（MOCON社製 PERMATRAN-W 3/31）を用いて、温度40℃、湿度100%RHで測定した。

【0028】

[実施例2～12、比較例1～13]

実施例1と同じプラズマCVD装置を使用し、成膜条件を調整して、下記表1および表2に示されるような撥水層、緻密層、最表面層からなるバリア層を有する24種類のバリアフィルム（実施例2～12、比較例1～13）を作製した。

形成した撥水層と最表面層の成分、厚み、撥水性を実施例1と同様の条件で測定し、また、緻密層の成分、厚み、密度を実施例1と同様の条件で測定し、結果を下記の表1および表2に示した。

さらに、これらのバリアフィルムについて、実施例1と同様の条件で全光線透過率、酸素透過率および水蒸気透過率を測定し、結果を下記の表1および表2に示した。

【0029】

【表 1】

バリア フィルム	撥水層			緻密層			最表面層			バリア性*4		
	Si:O:C (原子比)	厚み *1	撥水 性 *2	Si:O:C (原子比)	厚み *1	密度 *3	Si:O:C (原子比)	厚み *1	撥水 性 *2	全光 線透 過率 (%)	500hr 保管 前	500hr 保管 後
実施例1	—	—	—	100:184:35	80	2.9	100:81:141	20	109	92	0.32	0.33
実施例2	—	—	—	100:187:36	78	2.9	100:42:156	19	118	86	0.21	0.26
実施例3	—	—	—	100:185:35	83	2.9	100:115:85	21	65	90	0.45	0.43
実施例4	—	—	—	100:182:38	81	2.9	100:82:138	290	115	86	0.13	0.15
実施例5	100:72:151	10	105	100:186:35	84	2.9	100:80:135	11	108	92	0.12	0.15
実施例6	—	—	—	100:140:25	80	2.6	100:81:142	19	112	91	0.36	0.40
実施例7	—	—	—	100:198:7	79	3.0	100:78:145	22	110	90	0.18	0.15
実施例8	—	—	—	100:181:5	78	2.7	100:80:141	23	108	90	0.22	0.37
実施例9	—	—	—	100:145:60	80	2.3	100:75:140	19	108	89	0.19	0.11
実施例10	—	—	—	100:188:36	5	2.9	100:78:138	20	110	93	0.44	0.45
実施例11	—	—	—	100:184:34	290	2.9	100:79:143	19	111	86	0.25	0.09
実施例12	—	—	—	100:142:15	79	2.0	100:82:140	20	110	88	0.20	0.46
											0.25	0.49

*1 厚み 単位：nm

*2 撥水性

*3 密度

*4 酸素＝酸素透過率：cc/m²/day・atm水蒸気＝水蒸気透過率：g/m²/day水蒸氣=水蒸氣透過率：g/cm³

【表2】

表 2

バリア フィルム	撥水層		緻密層		最表面層		バリア性*4					
	Si:O:C (原子比)	厚み *1	撥水 性 *2	Si:O:C (原子比)	厚み *1	密度 *3	Si:O:C (原子比)	厚み *1	撥水 性 *2	全光 線透 過率 (%)	500hr 保管 前	500hr 保管 後
比較例1	—	—	—	100:185:37	100	2.9	—	—	—	94	0.50	0.48
比較例2	—	—	—	100:182:38	98	2.9	100:141:72	20	80	91	0.44	0.40
比較例3	—	—	—	100:183:34	95	2.9	100:120:85	5	65	90	0.49	0.45
比較例4	—	—	—	100:185:35	103	2.9	100:201:78	21	125	82	0.23	0.22
比較例5	—	—	—	100:188:33	101	2.9	100:82:143	308	118	84	0.08	0.05
比較例6	100:135:75	10	83	100:189:35	100	2.9	100:144:72	10	80	90	0.42	0.41
比較例7	—	—	—	100:117:90	82	2.1	100:82:139	19	118	82	0.74	0.25
比較例8	—	—	—	100:172:40	80	1.9	100:91:135	22	105	85	1.27	1.17
比較例9	—	—	—	100:195:5	81	3.2	100:85:142	21	106	88	0.43	0.87
比較例10	—	—	—	100:220:10	78	2.9	100:79:142	20	110	90	0.56	0.51
比較例11	—	—	—	100:187:0	80	2.5	100:80:140	20	107	89	0.43	0.82
比較例12	—	—	—	100:185:35	2	2.9	100:83:145	22	106	92	0.58	0.60
比較例13	—	—	—	100:188:34	330	2.9	100:78:137	22	107	87	0.41	0.32

*1 厚み 単位：nm

*2 撥水性 単位：度

*3 密度 単位：(g/cm³)*4 酸素=酸素透過率：cc/m²/day・atm水蒸気=水蒸気透過率：g/m²/day

表1に示されるように、本発明のバリアフィルム（実施例1～12）は、いずれも全光線透過率が85%以上、酸素透過率が $0.5 \text{ cc/m}^2/\text{day} \cdot \text{atm}$ 以下、水蒸気透過率が $0.5 \text{ g/m}^2/\text{day}$ 以下であり、高いバリア性を有することが確認された。

これに対し、表2に示されるように、比較例1～13のバリアフィルムは、全光線透過率、酸素透過率および水蒸気透過率のいずれかが実施例に比べて不十分なものであった。

【0032】

[実施例13]

基材フィルムとしてロール状の2軸延伸ポリエチルフィルム（ユニチカ（株））製 エンプレット PET、厚み $12 \mu\text{m}$ 、幅 2000mm ）を準備し、図3に示すような構成の連続した3個の成膜ゾーン（第1成膜ゾーン～第3成膜ゾーン）を有するプラズマCVD装置のチャンバー内に、コロナ未処理面をコーティングドラムの外側（成膜面側）として装着した。次いで、チャンバー内および各成膜ゾーン内を油回転ポンプおよびターボ分子ポンプからなる排気装置により、到達真空度 $2.5 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ まで減圧した。

【0033】

また、原料ガスとして、酸素ガス（大陽東洋酸素（株）製（純度99.9999%以上））、ヘリウムガス（大陽東洋酸素（株）製（純度99.999%以上））、アルゴンガス（大陽東洋酸素（株）製（純度99.999%以上））を準備した。さらに、有機珪素化合物原料として、テトラメトキシシラン（TMOS）（信越化学工業（株）製KBM-04）と、ヘキサメチルジシロキサン（HMDSO）（東レダウコーニングシリコン（株）製SH200-0.65cSt）を準備した。

次に、第1成膜ゾーンにおいて、下部電極とコーティングドラム（上部電極）に40kHzの周波数を有する電力（投入電力10kW（投入許容電力の限界値））を印加し、ガス導入口から第1ゾーン内に、HMDSOガス 0.2slm 、ヘリウムガス 0.2slm 、アルゴンガス 0.4slm を導入した。（酸素は導入しなかった）

【0034】

また、第2成膜ゾーンでは、下部電極とコーティングドラム（上部電極）に40kHzの周波数を有する電力（投入電力10kW（投入許容電力の限界値））を印加し、ガス導入口から第2ゾーン内に、TMOSガス1s1m、酸素ガス0.2s1m、ヘリウムガス0.2s1m、アルゴンガス0.4s1mを導入した。

さらに、第3成膜ゾーンでは、下部電極とコーティングドラム（上部電極）に40kHzの周波数を有する電力（投入電力13kW（第1成膜ゾーン～第3成膜ゾーンの全ての成膜ゾーンにてHMDSOガスを使用して同一の被成膜体に対して成膜するときの第3成膜ゾーンにおける電極投入許容電力は10kW））を印加し、ガス導入口から第3ゾーン内に、HMDSOガス0.2s1m、ヘリウムガス0.2s1m、アルゴンガス0.4s1mを導入した。（酸素は導入しなかった）

【0035】

そして、排気装置とチャンバーとの間にある排気弁の開閉度を制御することにより、第1成膜ゾーン～第3成膜ゾーンの各成膜圧力を2.5Paに保ち、基材フィルムを20m／分の速度で搬送しながら、第1成膜ゾーンで撥水層を成膜し、第2成膜ゾーンで緻密層を成膜し、第3成膜ゾーンで最表面層を成膜して、バリア層を形成し、バリアフィルムを得た。

上記のように形成したバリア層を構成する撥水層の成分、厚み、撥水性を実施例1と同様の条件で測定した結果、原子数比Si:O:C=100:60:150であり、厚みが10nm、撥水性が110度であった。

【0036】

また、バリア層を構成する緻密層の成分、厚み、密度を実施例1と同様の条件で測定した結果、原子数比Si:O:C=100:185:35であり、厚みが10nm、密度が2.9g/cm³であった。

さらに、バリア層を構成する最表面層の成分、厚み、撥水性を実施例1と同様の条件で測定した結果、原子数比Si:O:C=100:60:150であり、厚みが10nm、撥水性が110度であった。

また、上記のように作製したバリアフィルムについて、実施例1と同様の条件で全光線透過率、酸素透過率および水蒸気透過率を測定した。その結果、全光線透過率は90%であり、高い透明性を示すものであった。また、500時間保管前後のいずれにおいても、酸素透過率が $0.5 \text{ cc/m}^2/\text{day} \cdot \text{atm}$ 以下であり、水蒸気透過率が $0.5 \text{ g/m}^2/\text{day}$ 以下であり、高いバリア性を有することが確認された。

【0037】

【比較例14】

実施例13と全く同じ方法で、第2成膜ゾーンのみを用い、基材フィルム搬送速度を5m/分に変更し、緻密層のみを膜厚30nmとなるように形成し、バリアフィルムを得た。

バリア層を構成する緻密層の成分、厚み、密度を実施例1と同様の条件で測定した結果、原子数比Si:O:C=100:185:35であり、厚みが30nm、密度が 2.9 g/cm^3 であった。

また、このバリアフィルムについて、実施例1と同様の条件で全光線透過率、酸素透過率および水蒸気透過率を測定した。その結果、全光線透過率は92%であり、高い透明性を示すものであった。一方、バリア性は、500時間保管前後のいずれにおいても、酸素透過率は $0.5 \text{ cc/m}^2/\text{day} \cdot \text{atm}$ 以下であったが、水蒸気透過率が $0.5 \text{ g/m}^2/\text{day}$ よりも大きく、実施例13のバリアフィルムに比べてバリア性が劣るものであった。

【0038】

【発明の効果】

以上詳述したように、本発明によればバリア層を構成する最表面層は水蒸気が吸着可能なサイトが少なく高い水蒸気バリア性を発現し、また、バリア層を構成する緻密層がその高い密度により優れたガスバリア性を発現するので、バリア層全体として極めて高いバリア性が得られ、これにより、本発明のバリアフィルムは極めて高いバリア性を有し、透明性が高く、柔軟性、耐候性にも優れ、かつ、種々の後加工適性に必要な耐熱性、耐薬品性を有するものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明のバリアフィルムの一実施形態を示す概略断面図である。

【図2】

本発明のバリアフィルムのバリア層の形成に使用できるプラズマCVD装置の一例を示す構成図である。

【図3】

本発明のバリアフィルムのバリア層の形成に使用できるプラズマCVD装置の他の例を示す構成図である。

【符号の説明】

1 …バリアフィルム
2 …基材フィルム
3 …バリア層
3 a …撥水層
3 b …緻密層
3 c …最表面層

1 1 …プラズマCVD装置
1 2 …チャンバー
1 3 …下部電極
1 4 …上部電極
1 5 …プラズマ発生装置
1 6 …排気弁
1 7 …排気装置
1 8 …ガス導入口
1 9 a, 1 9 b, 1 9 c …原料ガス供給源
1 9 d, 1 9 e …有機珪素化合物供給源
2 0 A …モノマー流量計
2 0 B …気化器
2 1 …プラズマCVD装置
2 2 …チャンバー

22A…第1成膜ゾーン

22B…第2成膜ゾーン

22C…第3成膜ゾーン

23…搬送系

24A, 24B, 24C…下部電極

25A, 25B, 25C…上部電極 (コーティングドラム)

26A, 26B, 26C…電源

27…排気弁

28…排気装置

29…ガス導入口

30a, 30b, 30c…原料ガス供給源

31a, 31b…有機珪素化合物供給源

32…モノマーフローメーター

33…気化器

【書類名】 図面

【図 1】

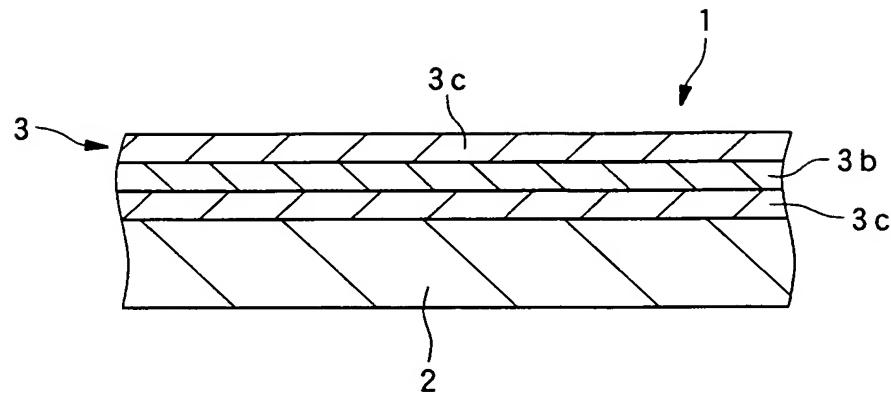


FIG. 1

【図2】

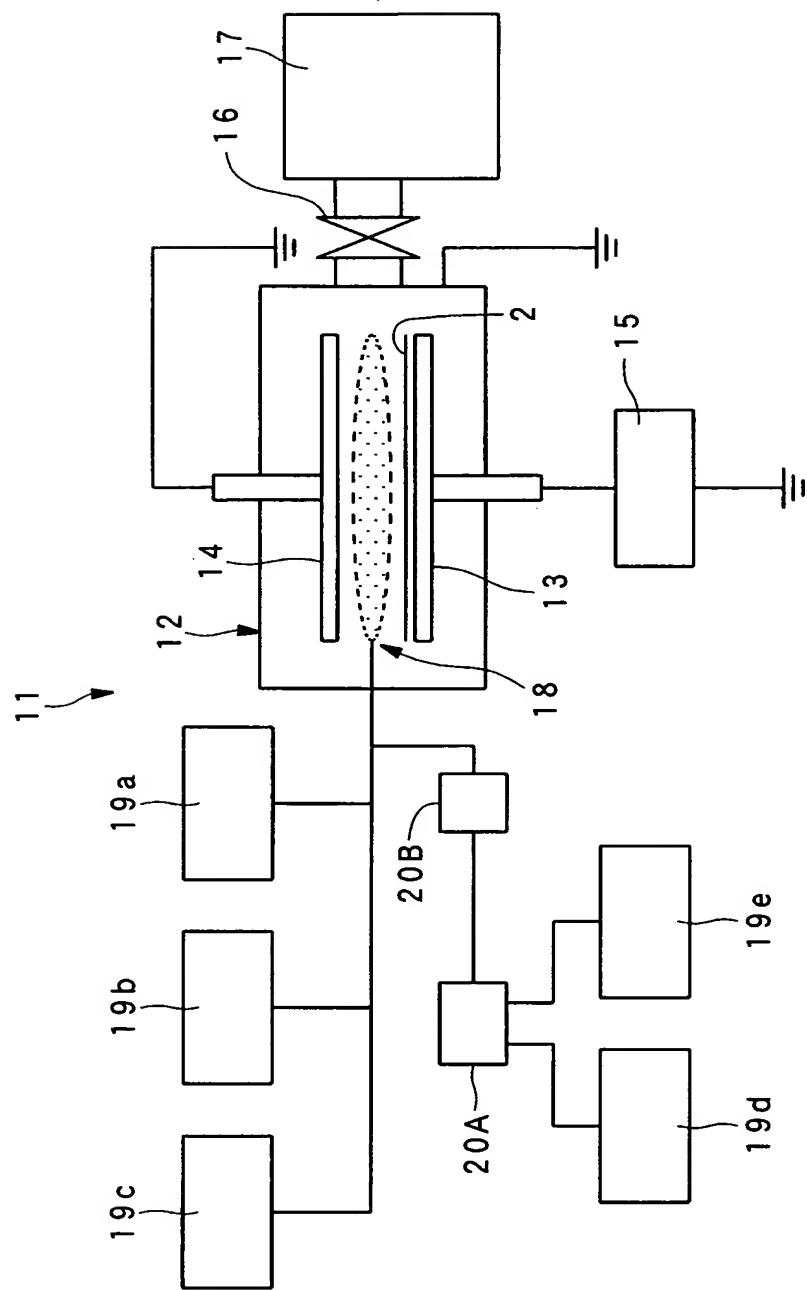


FIG.2

【図3】

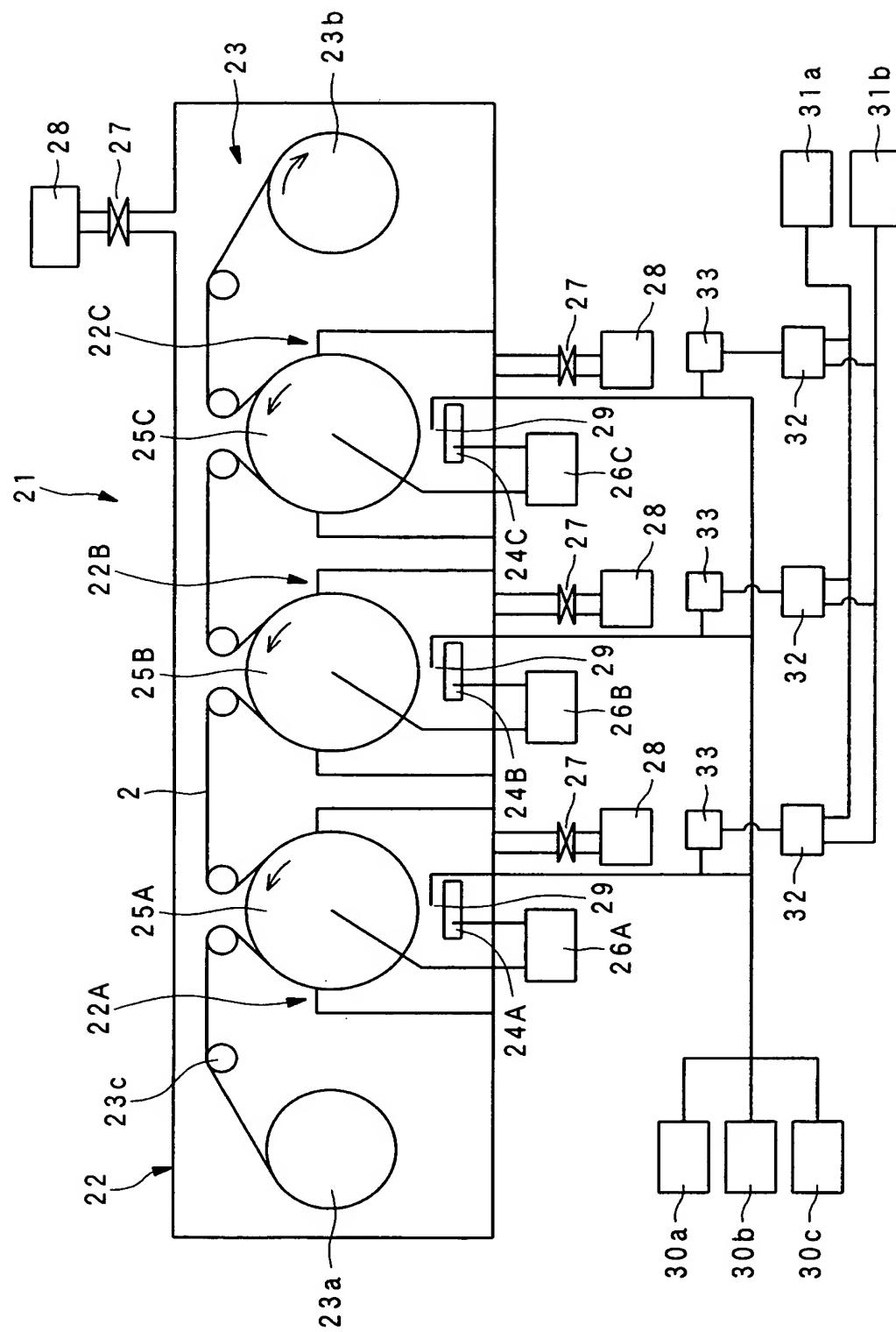


FIG. 3

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高いバリア性を有し、透明性、柔軟性、耐候性にも優れたバリアフィルムを提供する。

【解決手段】 基材フィルム上にバリア層とを少なくとも有し、このバリア層を最表面層と緻密層とを備えた積層構造とし、最表面層は、原子数比 Si : O : C が 100 : 40 ~ 120 : 80 ~ 160 の範囲内、厚みが 2 ~ 300 nm の範囲内、撥水性が 60 ~ 140 度の範囲内である酸化炭化ケイ素膜からなり、緻密層は、原子数比 Si : O : C が 100 : 140 ~ 200 : 5 ~ 60 の範囲内、厚みが 5 ~ 300 nm の範囲内、密度が 2.0 ~ 3.0 g / cm³ の範囲内である酸化炭化ケイ素膜からなるものとする。

【選択図】 図 1

特願 2003-031862

出願人履歴情報

識別番号 [000002897]

1. 変更年月日 1990年 8月27日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
氏 名 大日本印刷株式会社